

Srie Muljani, Kurnia Arifiani Kusuma^{*)}, Luluk Nofitasari, Ayu Rizka Amalia,, Nur Hapsari: sintesis membran kitosan silika dari *geothermal sludge*

SINTESIS MEMBRAN KITOSAN SILIKA DARI *GEOTHERMAL SLUDGE*

**Srie Muljani, Kurnia Arifiani Kusuma^{*)}, Luluk Nofitasari , Ayu Rizka Amalia,
Nur Hapsari**

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Pembangunan Nasional “Veteran” Jawa Timur
Jl. Raya Rungkut Madya, Gunung Anyar Surabaya, Jawa Timur 60294.

¹⁾Email: kurniarifiani26@gmail.com

Abstrak

Untuk memperkuat membran diperlukan modifikasi agar karakteristiknya menjadi lebih baik diantaranya kestabilan dan memperkecil pori membran sehingga pemisahan molekul lebih efektif. Dalam penelitian ini, pembuatan membran kitosan dimodifikasi dengan penambahan silika amorf dengan sumber silika didapat dari Geothermal Sludge menggunakan bahan pendukung yaitu kitosan. Kandungan silika pada geothermal sludge sebesar 97,3% , silika diambil dengan cara ekstraksi dengan NaOH 2 N. Perbandingan kitosan-silika yaitu 1:0,5 sampai 1,5:1 dilarutkan dalam variasi pengenceran larutan natrium silika 1:2 sampai 1:6. Membran kitosan-silika kemudian dikarakterisasi gugus fungsi (uji FTIR), morfologi membran (uji SEM) , uji permeabilitas membran dan uji permselektivitas membran (fluks). Uji swelling didapatkan semakin sedikit penambahan silika, maka konsentrasi kitosan akan lebih tinggi dalam membran sehingga hasil persen swelling semakin kecil , sedangkan hasil uji fluks terbesar adalah membran kitosan-silika 1:1,5 dengan perbandingan pengenceran larutan natirum silika 1:6. Hasil spektra FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi baru setelah penambahan silka yaitu Si-OH , Si-O-Si, Si-O-C tekukan -CH dan -NH₂. Penambahan silika menyebabkan membran kitosan yang rapat menjadi berongga karena muatan negatif dari kitosan yaitu OH⁻ bereaksi dengan silika sehingga akan menarik dan membentuk rongga-rongga kecil. Membran kitosan-silika cocok digunakan pada proses filtrasi karena mempunyai pori.

Kata Kunci: Filtrasi, Kitosan, Membran, Silika

Synthesis of Chitosan Silica Membrane from Sludge Geothermal

Abstract

To strengthen membrane is needed modified to make it's characteristic better, like membrane stability and reduce the membrane pores size so the separation process more effective. This research will produce modified chitosan membrane by amorphous silica from geothermal sludge with chitosan. Silica's content in Geothermal sludge is 97.3%, which obtained by extraction process with Sodium Hydroxide 2 N. The ratio of chitosan-silica is 1:0.5 until 1.5:1 dissolved in a variety of sodium silicate dilution ratio 1:2 until 1:6. Chitosan-silica membrane analyzed the functional group (FTIR), membrane morphology (SEM), membrane permeability and selectivity (flux). The swelling test results, fewer addition of silica, made chitosan concentration will be higher in the membrane so the swelling percentage became smaller, while the highest flux test results of chitosan-silica membrane at 1:1.5 with the ratio of sodium silica 1:6. The FTIR result shows there is new function group after adding silica, there are Si-OH, Si-O-Si, Si-O-C, -CH and -NH₂. Adding silica cause chitosan membrane more hollow than before, because the negative ion from chitosan that is OH⁻ react with silica so they were pulling and made small hollows. Chitosan-silica membrane is compatible used in filtration process because it has pore.

Keyword: chitosan, filtration, membrane, silica.

PENDAHULUAN

Di Indonesia, teknologi membran belum berkembang begitu pesat seperti di negara maju karena membran belum banyak diproduksi di Indonesia. Industri yang akan menggunakan teknologi ini harus mengimpor membran beserta modul dan sistemnya sehingga harganya relatif lebih mahal. Upaya pencarian bahan baku alternatif sebagai bahan baku pembuatan membran juga sangat diperlukan mengingat Indonesia banyak sekali limbah yang dapat dimanfaatkan dengan baik. Metode filtrasi dapat dilakukan dengan berbagai cara, salah satunya menggunakan teknologi membran.

Membran berfungsi sebagai penghalang untuk memisahkan antara 2 fasa, yang dapat melewati komponen tertentu dan menahan komponen lain dari suatu aliran fluida melalui membran. Penggunaan silika saja dalam sintesis membran akan menghasilkan membran dengan struktur yang rapuh karena membran anorganik mempunyai kelemahan yaitu aplikasi terbatas, rapuh dan mahal. Untuk memperkuat membran diperlukan modifikasi agar karakteristiknya menjadi lebih baik misalnya kestabilan membran, memperkecil ukuran pori membran sehingga pemisahan molekul lebih efektif (Jin *et al*, 2004). Peneliti Kusumawati (2012) yaitu pembuatan dan uji kemampuan membran kitosan sebagai membran ultrafiltrasi untuk pemisahan zat warna rhodamin B menjelaskan bahwa bertambah tingginya konsentrasi kitosan, membran memiliki daya tegang dan regang yang tinggi.

Pembuatan membran perlu ditambahkan bahan pendukung agar diperoleh membran dengan karakteristik yang baik. Kitosan merupakan biopolimer yang dapat digunakan sebagai bahan pembuat membran, mengandung gugus amina bebas yang memberikan karakteristik sebagai penukar ion dan juga sebagai penguat membran (Aryanto, 2002). Penambahan silika dalam biomaterial kitosan dapat meningkatkan permeabilitas terhadap oksigen, serta ketahanan fisik terhadap suhu tinggi. Penelitian Utama dan Agus (2016) telah melaporkan bahwa geothermal sludge mengandung silika sebesar 76,63%.

Melihat potensi dari silika dan kitosan, kedua material tersebut dapat disintesis menjadi membran sebagai salah satu material yang dapat digunakan dalam proses filtrasi dan manfaat lainnya. Membran komposit kitosan-silika akan berdampak positif pada pengurangan (filtrasi) pada logam-logam berat. Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan dilakukan pembuatan membran kitosan yang termodifikasi dengan penambahan silika amorf dengan sumber silika didapat dari Geothermal Sludge menggunakan bahan pendukung yaitu kitosan. Kitosan digunakan sebagai zat perekat bagi partikel-partikel silika agar menyatu membentuk satu ikatan sehingga terbentuk

membran padat dengan susunan pori-pori yang optimum.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: Geothermal Sludge dari PLTP Dieng milik PT. Geo Dipa Energy yang akan diambil kandungan silikanya, Asam Asetat (CH_3COOH) kadar 99,9% rapatannya $1,05 \text{ g/cm}^3$, Natrium Hidroksida (NaOH) kadar 96% rapatannya $2,13 \text{ g/cm}^3$, Air Demineralisasi, dan Kitosan dari kulit udang (Derajat Deasitisasi 80).

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: Oven, Neraca analitik, kaca plat datar, stirrer magnetic bar, ayakan, labu ukur, pipet tetes, erlenmeyer, beaker glass, corong kaca, spatula dan gelas ukur.

Sintesis Silika dari Geothermal Sludge

Lumpur *geothermal* dikeringkan, untuk mengurangi kadar air, dan dilakukan pengecilan ukuran kemudian diayak dengan ukuran 100 mesh sehingga mempermudah proses pelarutan. Untuk mengambil silika dari *geothermal sludge*, maka dilakukan ekstraksi dengan cara melarutkan 62 gram *geothermal sludge* dalam larutan natrium hidroksida (NaOH) 2N menggunakan motor pengaduk pada suhu 100°C selama 60 menit. Larutan natrium silika yang diperoleh dari hasil ekstraksi kemudian diencerkan. Pengenceran larutan Kalium Silika dilakukan dengan penambahan air demineralisasi, pengenceran dilakukan dengan perbandingan 1:1 ; 1:2 ; 1:3 ; 1:4 dan 1:5 sebanyak 100 ml.

Pembuatan Larutan Kitosan

Larutan kitosan dibuat dengan melarutkan 2 gram kitosan ke dalam 100 ml CH_3COOH 2%. Campuran diaduk selama 2 jam hingga homogen (Liu *et al*, 2003)

Pembuatan Membran Kitosan-Silika

Membran dibuat dengan mencampurkan larutan natrium silika dengan larutan kitosan. Ketebalan membran dikendalikan dengan menyebarkan volume larutan yang akan dicetak dan cetakan yang akan digunakan. Sintesis membran dilakukan dengan variasi perbandingan volume kitosan dengan larutan natrium silikat yaitu 1:0,5 ; 1:1 ; 1:1,5 ; 1,5:0,5 ; 1,5:1 membentuk 100ml campuran larutan kitosan-silika. Setelah itu campuran larutan natrium silikat dengan kitosan diaduk dengan magnetic stirrer selama 60 menit agar homogen. Setelah homogen, larutan tersebut dicetak dan dikeringkan sehingga terbentuk membran. Setelah membran dicetak dan kering, membran direndam dalam NaOH 5% selama 1 hari untuk

menetralkan membran kering yang masih bersifat asam, kemudian lakukan karakterisasi membran.

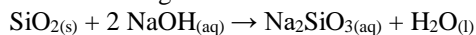
HASIL DAN PEMBAHASAN

Silika diambil dari limbah padat PLTPB yaitu *geothermal sludge*, berikut adalah hasil analisa XRF pada bahan baku *geothermal sludge*:

Tabel 1. Kandungan senyawa anorganik dalam *Geothermal Sludge*

Geothermal Sludge	
Komponen	Konsentrasi (%)
SiO ₂	97.3
K ₂ O	0.52
CaO	1.46
MnO	0.13
Fe ₂ O ₃	0.433
CuO	0.057
Rb ₂ O	0.016
Re ₂ O ₇	0.048
PbO	0.045

Reaksi yang terjadi pada pembentukan natrium silika sebagai berikut:



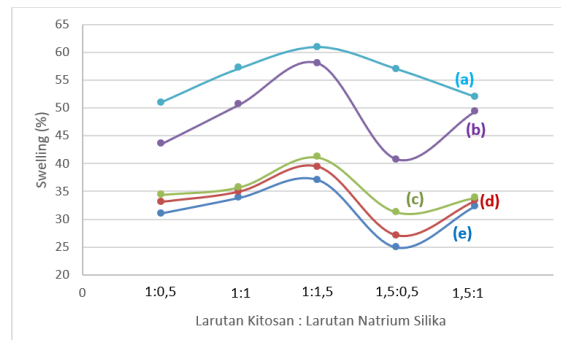
Pada temperatur tinggi, NaOH meleleh dan terdisosiasi sempurna membentuk ion natrium dan ion hidroksida. Untuk SiO₂, elektronegativitas atom O yang tinggi menyebabkan Si lebih elektropositif dan terbentuk intermediet [SiO₂OH]⁻ yang tidak stabil. Kemudian terjadi dehidrogenasi dan ion hidroksil yang kedua akan berikatan dengan hidrogen membentuk molekul air. Dua ion Na⁺ akan menyeimbangkan muatan negatif yang terbentuk dan berinteraksi dengan ion SiO₃²⁻ sehingga terbentuk natrium silika (Na₂SiO₃). (Alex, 2005)

Uji Kapasitas Penyerapan Air (Swelling)

Uji *Swelling* (pengembangan) pada membran ini bertujuan untuk memprediksi ukuran zat yang bisa terdifusi ke dalam membran. *Swelling* (pengembangan) juga menandakan terdapat rongga di antara ikatan dalam polimer. Hasil pengujian kapasitas penyerapan air oleh membran kitosan-silika dijelaskan pada tabel dibawah ini:

Tabel 2. Hasil Uji Swelling Membran Kitosan-Silika

Konsentrasi Larutan Natrium Silika	Index Swelling (%)				
	Rasio Larutan Kitosan : Larutan Natrium Silika (v/v)				
	1 : 0,5	1 : 1	1 : 1,5	1,5 : 0,5	1,5 : 1
1 : 2	31,065	33,852	37,032	24,975	32,315
1 : 3	33,124	34,983	39,458	27,122	33,266
1 : 4	34,398	35,758	41,112	31,265	33,879
1 : 5	43,508	50,623	58,028	40,829	49,362
1 : 6	50,939	57,095	60,966	56,995	51,956



Gambar 1. Index Swelling pada Membran Kitosan-Silika

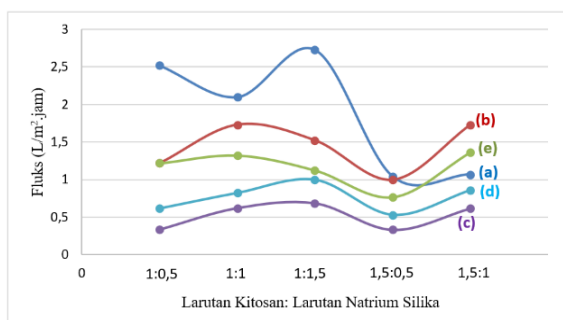
Hasil analisa dari Tabel 1 dan Gambar 1 menunjukkan bahwa terdapat perbedaan kapasitas penyerapan air oleh membran kitosan-silika pada ratio pengenceran larutan natrium silika 1:2 (a); 1:3 (b); 1:4 (c); 1:5 (d) dan 1:6 (e). Derajat penyerapan air ditentukan dengan metode gravimetri yaitu dengan menghitung selisih massa kering dan massa basah membran. Membran kitosan-silika mempunyai derajat kapasitas penyerapan air yang lebih tinggi karena swelling dari material hibrida akan bertambah dengan bertambahnya konsentrasi larutan natrium silika sebagai sumber silika. Dari uji swelling juga dapat dilihat bahwa semakin sedikit penambahan silika, maka konsentrasi kitosan akan lebih tinggi dalam membran sehingga hasil persen swelling semakin kecil, hal ini disebabkan dengan semakin tinggi konsentrasi kitosan maka jarak antar molekul dalam kitosan akan semakin rapat dan pori-pori yang terbentuk pada membran akan semakin kecil sehingga air sulit berdifusi ke dalam membran yang menyebabkan kemampuan mengembangnya kecil. Membran yang derajat penyerapan airnya lebih dari 50% dapat digunakan untuk filtrasi.

Uji Fluks Membran Kitosan-Silika

Pengukuran fluks dilakukan untuk mengetahui kemampuan membran dalam melewati sejumlah volume umpan. Pengukuran dilakukan dengan membran yang akan diuji dipotong sesuai dengan tempat pengujian, dalam pengujian ini membran dipotong dengan diameter 4,5 cm sehingga didapatkan luas permukaan membran 15,89625 m² dengan menampung volume permeat tiap 2 menit (0,03 jam).

Tabel 3. Hasil Uji Fluks Membran Kitosan-Silika

Konsentrasi Larutan Natrium Silika	Nilai Fluks (L/m ² .jam)				
	Rasio Larutan Kitosan : Larutan Natrium Silika (v/v)				
	1 : 0,5	1 : 1	1 : 1,5	1,5 : 0,5	1,5 : 1
1 : 2	2,516	2,097	2,726	1,038	1,070
1 : 3	1,216	1,730	1,520	0,996	1,730
1 : 4	0,336	0,619	0,682	0,330	0,613
1 : 5	0,619	0,823	0,996	0,535	0,856
1 : 6	1,216	1,321	1,122	0,765	1,363

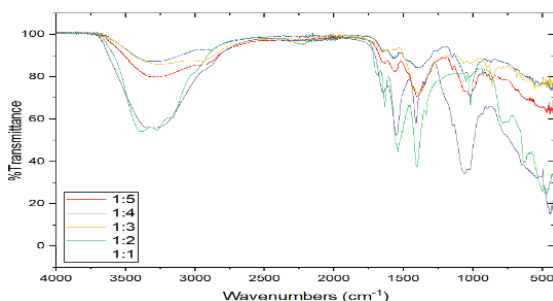


Gambar 2. Hasil Uji Fluks Membran Kitosan-Silika

Hasil uji fluks pada Tabel 3 dan Gambar 2 menunjukkan bahwa hasil uji fluks membran kitosan silika pada rasio pengenceran larutan natrium silika 1:2 (a) ; 1:3 (b) ; 1:4 (c) ; 1:5 (d) dan 1:6 (e). Fluks terbesar adalah membran kitosan-silika 1:1,5 dengan perbandingan pengenceran larutan natrium silika 1:2 Tetapi variabel pengenceran larutan natrium silika 1:2 dan 1:3 mengalami kerapuhan karena adanya gaya tekan dari inlet sehingga menyebabkan volume permeat sangat besar. Maka, penambahan silika dalam membran mempengaruhi kemampuan membran dalam melewati sejumlah umpan, karena semakin banyak silika yang ditambahkan akan membentuk pori-pori membran yang melebar dan fluks yang dihasilkan semakin besar.

Karakterisasi Gugus Fungsi dengan FTIR

Membran kitosan-silika yang telah disintesis, kemudian dianalisis menggunakan spektroskopi FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk, analisis ini perlu dilakukan untuk mengetahui keberhasilan sintesis. Karakterisasi ini dilakukan pada variabel yang mempunyai nilai fluks tertinggi yaitu pada perbandingan larutan kitosan : larutan natrium silika 1:1,5.



Gambar 3. Spektra FTIR gabungan Membran Kitosan-Silika

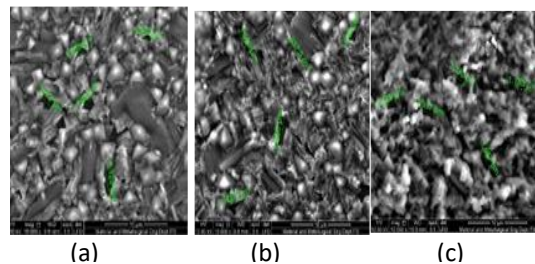
Tabel 4. Analisis gugus fungsi membran kitosan-silika

Jenis Serapan	Konsentrasi Larutan Natrium Silika				
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
-OH	3299,38	3379,05	3261,97	3282,60	3258,75
CO-NH ₂	1647,85	1635,7	1654,63	1560,00	1560,41
CH ₂	1410,62	1540,39	1388,73	1379,29	1404,51
Si-O-Si	1064,85	1017,87	1017,32	1032,29	1019,21
Si-O-C	439,82	469,72	470,12	470,78	467,85

Hasil serapan gelombang spektra FTIR pada Gambar 3 dan analisis gugus fungsi pada Tabel 4 menunjukkan bahwa terdapat beberapa serapan baru dalam membran kitosan-silika. Serapan yang melebar di bilangan gelombang 3250-3400 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi regangan gugus -OH dan -NH, pada pita serapan 1500-1650 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus fungsi CO-NH₂. Dan pada pita serapan 1017-1064 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi regangan dari Si-O-Si, dan diperjelas keberadaan ikatan Si-O-C yang muncul pada 439-470 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi bengkokan dari Si-O-Si. Serapan Adanya gugus fungsi baru setelah penambahan silika menunjukkan bahwa silika yang ditambahkan telah berinteraksi dengan kitosan.

Hasil analisis gugus fungsi membran kitosan-silika menunjukkan bahwa dalam membran kitosan dengan pengenceran 1:2 , 1:3 , 1:4 , 1:5 dan 1:6 terdapat gugus Si-O-Si , Si-OH, Si-O-C dan -NH₂ yang menunjukkan bahwa di dalam membran kitosan-silika terjadi interaksi antara kitosan yang mempunyai kerapatan tinggi dengan silika yang ditambahkan. Semakin besar pengenceran maka hasil pencampuran akan lebih homogen, dalam penelitian ini dibuktikan pada perbandingan 1:6 yang berada di tengah dengan bentuk gelombang landai, menandakan komposisi yang tepat antara silika dengan kitosan.

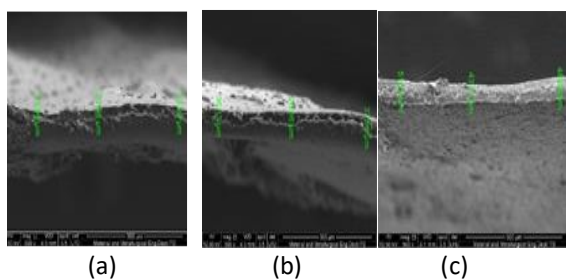
Morfologi Membran Kitosan-Silika dengan analisa SEM



Gambar 4. Hasil Analisa SEM membran kitosan silika 1:1,5 pada perbesaran 10000x yang dihasilkan dari perbandingan pengenceran larutan natrium silika 1:4 (a), 1:5 (b) dan 1:6 (c)

Hasil analisa morfologi membran pada Gambar 4. menunjukkan bahwa membran kitosan-silika mempunyai rongga kecil akibat dari penambahan silika pada membran. Penambahan silika menyebabkan membran kitosan yang sangat rapat menjadi berongga karena muatan negatif dari kitosan yaitu OH^- bereaksi dengan silika sehingga akan menarik dan membentuk rongga-rongga kecil.

Gambar 4(a) dan (b) terdapat bentuk bulatan putih disebabkan kelarutan polimer pada suatu pelarut terbatas. Polimer yang digunakan adalah kitosan dengan pelarut natrium silika yang merupakan basa kuat, sedangkan kitosan mudah larut dengan asam. Sehingga pada konsentrasi tertentu tidak dapat larut atau mengalami kejenuhan, menyebabkan homogenitas larutan dope kurang sempurna. Pembentukan pori-pori partikel pada membran ini tidak teratur dan terpusat sehingga pada membran ini tidak maksimal untuk proses filtrasi. Sedangkan pada gambar 4(c), struktur partikel lebih seragam, teratur dan menyebar sehingga silika tidak hanya terpusat pada satu tempat, dengan pori-pori partikel antara 1-2 μm . Maka pengenceran larutan natrium silika, mempengaruhi pembentukan pori-pori pada membran padat. Semakin rapat dan teratur pori-pori partikel yang dihasilkan semakin bagus membran tersebut untuk proses filtrasi. Dari ukuran pori pada membran yang dihasilkan termasuk membran mikrofiltrasi. Karakteristik struktur membran mikrofiltrasi adalah memiliki ukuran pori 0,05-10 μm . (Mulder, 1996).



Gambar 5. Hasil Analisa SEM cross section membran kitosan-silika 1:1,5 pada perbesaran 10000x yang dihasilkan dari perbandingan pengenceran larutan natrium silika 1:4 (a), 1:5 (b) dan 1:6 (c)

Morfologi penampang melintang pada membran yang ditunjukkan pada gambar 5, terlihat perbedaan pada gambar 5.(c) lebih rapat dan rata

pada permukaan nya. Sedangkan pada gambar 5.(a) dan gambar 5.(b), pada skin layer terlihat tidak rata masih banyak butiran kitosan yang tidak dapat larut dan banyak lobang yang menyebabkan membran mudah rapuh. Hal ini menandakan bahwa semakin besar pengenceran akan mempengaruhi permukaan dan penampang lintang akan semakin rapat dan kuat. Ketebalan membran berkisar anatar 30-50 μm .

SIMPULAN

Membran kitosan-silika dari *geothermal sludge* berhasil dibuat dengan baik. Penambahan silika pada membran kitosan-silika berfungsi sebagai porogen. Larutan natrium silika berpengaruh terhadap permeabilitas dan penyerapan air pada membran karena membran memiliki pori-pori yang merata. Membran kitosan-silika dapat digunakan sebagai membran filtrasi dengan melewati permeat dalam membran.

DAFTAR PUSTAKA

- Alex. 2005. Kinetika Adsorpsi Logam Zn (II) dan Cd (II) pada Bahan Hibrida Merkupto-Silika dari Abu Sekam Padi. Skripsi. FMIPA UGM : Yogyakarta.
- Aryanto, A.Y. 2002. Pemanfaatan kitosan dari Limbah Kulit Udang (*crustacea*) sebagai Bahan untuk Pembuatan Membran. Skripsi. Bogor: Departemen Teknologi Industri Pertanian IPB.
- Jin, J., Song, M., & Hourston D., J. 2004. Novel Chitosan Based Film Cross Linking by Genepin with Improved Physical Properties. *Biomacromol* 5 : 165-168.
- Kusumawati, Nita. 2012. Pembuatan dan Uji Kemampuan Membran Kitosan Sebagai Membran Ultrafiltrasi untuk Pemisahan Zat Warna Rhodamin B. Jurnal Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya.
- Liu, J., Xin, C., Zhengzhong S., & Ping, Z., 2003. Preparation and Characterization of Chitosan/Cu (II) Afinity Membrane for Urea Adsorption. *Inc.j Appl Polym Sci*, 90 : 1108-1112.
- Mulder, M. 1996. Basic Principles of Membrane Technology. Netherland: Kluwer Academic.
- Utama dan Agus. 2016. Pembuatan Kalsium Silika dari Limbah Geothermal Sludge. Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur.